

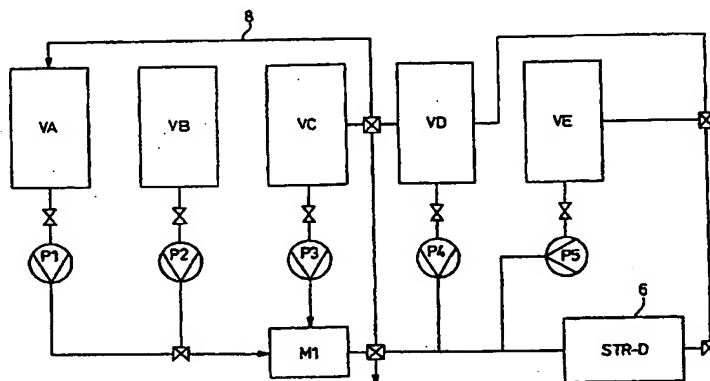


**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>B01F 3/08, 5/04, C08J 3/03</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/15263</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1999 (01.04.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06058</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. September 1998 (23.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:              197 42 308.6      25. September 1997 (25.09.97)    DE              198 14 267.6      31. März 1998 (31.03.98)                DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GE BAYER SILICONES GMBH &amp; CO. KG [DE/DE]; Falkenberg 1, D-40699 Erkrath (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und          (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DE MONTIGNY, Armand [DE/DE]; Christian-Hess-Strasse 79, D-51373 Leverkusen (DE). ORTMANN, Richard [DE/DE]; Am Gieselbach 9, D-51107 Köln (DE). KLINKSIEK, Bernd [DE/DE]; Obervolbach 10, D-51429 Bergisch-Gladbach (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: GE BAYER SILICONES GMBH &amp; CO. KG; Falkenberg 1, D-40699 Erkrath (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: **DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING SILICONE EMULSIONS**

(54) Bezeichnung: **VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SILICONEMULSIONEN**



(57) Abstract

The invention relates to a device for producing a silicone and/or silane emulsion consisting of an active component containing silicone and/or silane, and an aqueous phase. Said device comprises a first mixing station for the emulsion components which are delivered by pumps (P1, P2, P3) from reservoirs (VA, VB, VC), and is characterised in that said first mixing station has a mixing device (M1) wherein nozzles (2, 4) mix a jet of the active agent (1) with the aqueous phase (3) to produce a preliminary emulsion. The invention also relates to a method for producing fine-particle, stable silicone emulsions, especially for producing oil-in-water emulsions containing as little emulsifier as possible, and to emulsions produced according to said method.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Herstellen einer Silicon- und/oder Silanemulsion aus einer silicon- und/oder silanhaltigen Wirkstoffkomponente und einer wäßrigen Phase, mit einer ersten Mischstation für die über Pumpen (P1, P2, P3) aus Vorratsbehältern (VA, VB, VC) zugeführten Emulsionskomponenten, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Mischstation eine Mischeinrichtung (M1) aufweist, in der Düsen (2, 4) einen Wirkstoffstrahl (1) mit der wäßrigen Phase (3) zu einer Voremulsion vermischen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger und stabiler Siliconemulsionen, insbesondere zur Herstellung von Öl in Wasser Emulsionen mit möglichst reduzierten Emulgatorgehalt sowie nach diesem Verfahren erhältliche Emulsionen.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

### Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Siliconemulsionen

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger und stabiler Siliconemulsionen, insbesondere zur Herstellung von Öl in Wasser Emulsionen mit möglichst reduziertem Emulgatorgehalt.

Es sind eine Reihe von Verfahren zur Emulgierung unlöslicher Silicone bzw. Silane in Wasser bekannt. So werden im allgemeinen im Vorfeld der eigentlichen Homogenisierung entweder in das Silicon, in dem der Emulgator fein verteilt ist, langsam geringe Mengen Wasser eingebracht, so daß eine Wasser in Öl Emulsion entsteht, die durch anschließende Verdünnung mit Wasser invertiert wird, bevor sie in einer speziellen Anlage unter Einwirkung von Scherkräften zu einer feinteiligen Emulsion homogenisiert wird, oder das Silicon wird langsam in ein wäßriges Emulgatormisch unter Rühren eingebracht, bevor die entstandene grobteilige Emulsion der eigentlichen Homogenisierung unterworfen wird.

Das anfänglich zusammengerührte Gemisch kann je nach Art des Verfahrens und des Wirkstoffes, der Emulgatorkonzentration, der eingebrachten Rührenergie und vor allem der investierten Zeit schon eine ausreichend stabile Emulsion darstellen. In der Regel sind diese Emulsionen, die als Voremulsionen bezeichnet werden, jedoch grobteilig und müssen infolge mangelnder Stabilität sofort der eigentlichen Homogenisierung zugeführt werden. Homogenisiergeräte und Verfahren sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A9 Edition 1987, Seite 309 bis 310 beschrieben. Die Herstellung der Voremulsion erfolgt in Rühraggregaten und ist je nach Art der nachgeschalteten Homogenisiermaschine der zeitbestimmende Schritt.

Weitere Verfahren zur Herstellung von Siliconemulsionen sind aus EP - A-043 091 und EP - A 0 579 458 bekannt. Im Verfahren der EP-A-043 091 wird wenig Wasser mit dem gesamten Emulgator die vollständige Menge Silicon zugeführt wird, so daß eine hochviskose Paste bzw. ein Gel entsteht, die im Anschluß durch Verdünnung in die endgültige Emulsion überführt wird.

- Problematisch wird die Herstellung der Voremulsion nach den klassischen Verfahren durch die Zugabe des Siloxanes bzw. Silanes zu der überschüssigen Wasser/Emulgatorphase, insbesondere beim Einsatz von Siliciumverbindungen, die sowohl aus monomeren, linearen wie auch harzartigen gegebenenfalls mit niedrigmolekulen Siloxanen oder organischen Verbindungen verdünnten Strukturen bestehen können, wenn diese im Prinzip mit der wäßrigen Phase reagieren können. Hierunter fallen beispielsweise Alkylalkoxysilane, Alkoxygruppen tragende Harze sowie gegebenenfalls beider Gemische.
- Ein weiteres Problem besteht darin, daß die Herstellung der Voremulsion nach den bekannten Verfahren besonders zeitaufwendig sind. Der Zulauf der Siloxankomponente in die Wasserphase erfolgt kontrolliert unter Rühren, d.h. so, daß eine optimale Durchmischung erhalten wird. Dies erlaubt keine schnelle Zugabe.
- Dabei treffen die ersten Moleküle des Wirkstoffes auf einen riesigen Wasserüberschuß, der sich erst im Laufe der Zeit den gewünschten Konzentrationen nähert und eine grobteilige, instabile Voremulsion liefert, die schnellstens dem Homogenisator zugeführt werden muß.
- Während dieser Zugabe sind im Falle wasserempfindlicher Komponenten diese nur unzureichend vor dem Angriff der wäßrigen Phase, auch im Falle einer Pufferung derselben, geschützt, so daß es zur Reaktion der entsprechenden Komponenten untereinander kommen kann. Dies kann bewirken, daß die nachfolgende Homogenisierung infolge eines Kondensationsprozesses, gefolgt von einem Viskositätsaufbau in den resultierenden groben Emulsions - Teilchen, erschwert wird, bzw. daß die Voremulsion so labil wird, daß sie dem Homogenisator gar nicht mehr zugeführt werden kann. Diesem Mangel kann durch eine kräftige Erhöhung des Emulgators (in dem Bereich von 5 %) zwar gegengesteuert werden, führt jedoch zu unerwünschten Ergebnissen bei vielen Anwendungen und zu einer Belastung der Umwelt.
- Desweiteren führen z. B. im Falle von Alkylalkoxysilanen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen während der Emulgierung in der Regel zur Unwirksamkeit bei der Anwendung und somit zur Unbrauchbarkeit der resultierenden Emulsion.

Wird die Voremulsion über eine Paste bzw. ein Gel hergestellt, die anschließend in einem speziellen Verfahren verdünnt werden, so lassen sich in solchen Fällen, in denen kein Wert auf Emulgatorgehalte gelegt werden, Emulsionen mit niedrigen mittleren Teilchengrößen herstellen, wobei allerdings keine Angaben über deren Verteilung gemacht werden.

Da es eine Reihe von Siliconwirkstoffen gibt, die zumindest bei den geforderten Emulgatormengen nur in unzulänglichem Maße Pasten liefern, sind diese Verfahren in ihrer Anwendungsbreite beschränkt. Desweiteren sind eine Reihe von Emulsionen, wie z.B. Entschäumeremulsionen, bzw. emulgatorarme ( $< 5\%$ ) und gleichzeitig wirkstoffarme ( $\leq 20\%$ ) Emulsionen nach diesem Verfahren nicht befriedigend herstellbar. So erhält man im Verfahren nach EP 0 579 458 mit viel Zeitaufwand ( s. Beispiele dort ) Emulsionen mit sehr grossen Teilchen im Bereich von 3-60  $\mu\text{m}$ .

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines schnell ablaufenden, und somit wirtschaftlichen Verfahrens, das die beschriebenen Nachteile nicht besitzt und die Herstellung feinteiliger, enge Teilchengrößenverteilungen aufweisender Emulsionen mit niedrigen Emulgatorgehalten und niedrig bis hohen Wirkstoffkonzentrationen erlaubt, sowie die Bereitstellung einer für dieses Verfahren geeigneten Vorrichtung. Dabei sollten wasserempfindliche Wirkstoffe zu - auch über ein Jahr hinaus - stabilen und vor allem wirksamen Emulsionen führen.

Ein besonderes Anliegen war, u. a. zur Erzielung einer hohen Reproduzierbarkeit, ab initio die für eine bestimmte Flächenbelegung der Wirkstoffteilchen erforderlichen Emulgatormengen mit dem Wirkstoff gezielt in Kontakt zu bringen und die mechanische Energie hierauf abzustimmen. Dies setzte ein Verfahren mit mathematisch exakt beschreibbaren Emulgiergeräten voraus. Nicht geeignet sind Geräte, die einem starken Einfluß der Verweilzeit unterliegen (z. B. Rühraggregate usw.).

Letztlich sollte die einzutragende Energie einen weiten - bislang nur durch mehrere Geräte unterschiedlicher Konstruktion erreichbaren- Bereich überstreichen. Damit

können in der gleichen Anlage Emulsionen hergestellt werden, die vor einem hohen Energieeintrag zu schützen sind -z.B. Entschäumeremulsionen-, wie auch Emulsionen, die ein Vielfaches der von klassischen Homogenisatoren zur Verfügung gestellten Energie benötigen.

5

Die gestellte Aufgabe konnte durch eine Vorrichtung aus Vorratsgefäßen Pumpen und Düsen bestehenden Anlage, die im folgenden als Mischstation bezeichnet wird, gelöst werden. Besonders vorteilhaft erwies sich, wenn dieser Mischstation ein Strahldispersor, wie er für die Herstellung von pharmazeutischen oder kosmetischen Dispersio-

10

nen (Bayer AG / EP 0 101 007) beschrieben wurde, nachgeschaltet wurde.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine Vorrichtung zum Herstellen einer Silicon-, Silan- bzw. Silicon/Silanemulsion aus einer silicon- und/oder silanhaltigen Wirkstoffkomponente und einer wäßrigen Phase (Komponente), mit einer ersten Mischstation für die

15

über Pumpen P1,P2,P3 aus Vorratsbehältern (VA,VB,VC) zugeführten Emulsionskomponenten, bei der die erste Mischstation eine Mischeinrichtung M1 aufweist, in der Düsen 2,4 einen Wirkstoffstrahl mit der wäßrigen Phase 3 zu einer Voremulsion vermischen (siehe Fig. 1 und 2).

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist die erste Mischstation mit einem Hochdruckhomogenisator verbunden, wobei der Hochdruckhomogenisator die aus der Mischstation austretende Voremulsion erhält.

25

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger wäßriger Silicon- und/oder Silanemulsionen mit enger Teilchenverteilung, umfassend

30

- die Herstellung einer Voremulsion durch Injizieren der Silicon- und/oder Silan-komponente in eine Emulgator enthaltende wäßrige Phase in einer Mischstation und

- die Homogenisierung in einem Hochdruckhomogenisator, sowie die gemäß diesem Verfahren erhältlichen Emulsionen aus Siliconverbindungen und/oder Silanen.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung feinteiliger wäßriger Silicon- und/oder Silanemulsionen mit einem  $U_{90}$ -Wert kleiner als 1,2 (d. h. mit enger Teilchenverteilung), umfassend

5

- die Herstellung einer Voremulsion durch Injizieren der Silicon- und/oder Silankomponente in eine Emulgator enthaltende wäßrige Phase in einer Mischstation, wobei eine von den Düsendimensionen abhängige Druckdifferenz von maximal 10 bar zwischen beiden Strömen bei einem absoluten Druckabfall von

10

- die Homogenisierung der Voremulsion.

Die vorliegende Erfindung wird durch die beigefügten Figuren und Beispiele näher erläutert.

15

Es zeigen:

Fig. 1 eine Mischstation.

20

Fig. 2 eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einem Hochdruckhomogenisator

Fig. 3 die Düsenanordnung eines Strahldispersors,

25

Fig. 4 einen Hochdruckhomogenisator,

Fig. 5, 6, 7 und 8 die differentielle und integrale Teilchengrößenverteilung aus Beispiel 10, 9, 18 und 19.

30

In der erfindungsgemäßen Vorrichtung läßt sich bei bekanntem Druckabfall  $(\Delta p)^{STR-D}$ , bekanntem Gehalt und Oberflächenbedarf des Emulgators, bekanntem Düsendurch-

messer ( $D$ )<sup>STR-D</sup>, bekannter Grenzflächenspannung ( $\gamma$ ), bekannter Viskosität ( $\eta$ ) der dispersen Phase und bekannter Anzahl der Durchläufe ( $n$ )<sup>STR-D</sup> die zu erwartende mittlere Teilchengröße ( $d$ ) berechnen, und zwar nach der folgenden Formel:

5 
$$d = k A (\Delta p)^{-0,6} A \eta^{0,495} A \gamma^{0,365} A D^{0,165} A n^{0,36}$$

$k$  = Konstante (betr. Emulgatorgehalt/Oberflächenbedarf)

10 Kernstück der Mischstation ist eine Düseanordnung in einer Mischeinrichtung M1, deren Dimensionen von der Konsistenz der beiden zu vereinigenden Phasen, deren Konzentration zueinander, dem gewählten Druckabfall und dem Durchsatz abhängt.

15 Fig. 1 zeigt eine mögliche Ausführungsform. Dabei wird z.B. das Siliconöl 1 über die erste Düse 2 in die wäßrige Phase 3 eingedüst und unmittelbar danach in der zweiten Düse 4 intensiv vermischt und homogenisiert. In dem nachgeschalteten Strahldispersgator STR-D erfolgt dann die endgültige Feinverteilung. Der Strahldispersgator STR-D kann unmittelbar nachgeschaltet sein oder aber bei Batch-Fahrweise erst nach Herstellung der gesamten Voremulsion 5.

20 Die Düseanordnung nach Fig. 1 wird vorzugsweise über zwei Pumpen P1, P3 mit einem Druckunterschied von 2-3 bar so beschickt, daß im Falle -wo die Belegungsgeschwindigkeit des Emulgators es erlaubt- die wäßrige Emulgatorlösung und das Silicon in der endgültigen Emulsionskonzentration zusammengeführt werden und direkt über den Strahldispersgator STR-D in einem oder maximal drei Durchgängen  
25 homogenisiert wird.

Die Anzahl der Durchgänge ist in der Regel von der Art und dem Gehalt des Emulgators abhängig. Emulgatorgehalte im Bereich 3% machen -von Ausnahmen abgesehen- nur einen Durchgang erforderlich.

30

Liegen Emulgatoren vor, die die Oberflächen der entstandenen Teilchen bestimmter Siliconwirkstoffe nur relativ langsam belegen, kann das Verfahren so modifiziert wer-



den, daß mit einem beliebigen Unterschub an Wasser, das die gesamte Menge an Emulgator enthält gearbeitet wird. Die in diesem Falle konzentrierter anfallende Emulsion kann in die wäßrige Emulgatorlösung zurückgeführt und mit dieser wieder der Düse und dem zuströmenden Wirkstoff zugeführt werden, so daß ein Kreislauf entsteht. Ob nach der erfolgten Vereinigung der Kreislauf noch einige Minuten aufrechterhalten bleibt, hängt von der Konzentration und Art des Emulgators, sowie von dem zu emulgierenden Silicon ab. Über eine weitere Düse und Pumpe kann dem Kreislauf der Rest des gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen z.B. Verdickungsmitteln oder Konservierungsmitteln versetzten Wassers zugegeben werden, bevor diese Voremulsion dem Strahldispersator STR-D zugeführt wird.

Fig. 4 zeigt den Strahldispersator STR-D, der als Hochdruckhomogenisator 6 verwendet wird. Der Strahldispersator STR-D besteht im einzelnen aus einer Pumpe 14, gegebenenfalls einem Pulsationsdämpfer 16 und einer Düsenanordnung 18, die im Detail in Fig. 3 dargestellt ist. Die zweistufige Düsenanordnung 18 weist eine erste Düse 10 sowie eine dahinter geschaltete zweite Düse 12 auf, mit deren Hilfe die Voremulsion 5 homogenisiert wird. Jede Düse 10, 12 besteht aus einem Einsatzteil 11 in einem Rohr 9, wobei jedes Einsatzteil 11 einen entgegen der Strömungsrichtung der Voremulsion 5 vorstehenden zylindrischen Abschnitt 13 mit zwei gegenüberliegenden Kapillarbohrungen 15 aufweist. Der zylindrische Abschnitt 13 bildet einen Ringraum 17 in dem Rohr 9, wobei die Voremulsion 5 durch das Rohr 9 in den Ringraum 17 und von dort durch die Kapillarbohrungen 15 in eine Zwischenkammer 20 strömt. Da sich die Kapillarbohrungen 15 gegenüberstehen, prallen die austretenden Emulsionsstrahlen im Innern des zylindrischen Abschnitts 13 aufeinander. Hierdurch wird eine besonders gute Dispergierung erreicht. Die Emulsion strömt aus der Zwischenkammer 20 in einen zweiten Ringraum 22 der zweiten Düse 12 und tritt dort erneut durch die Kapillarbohrungen 24 der zweiten Düse 12. Die homogenisierte Emulsion 25 tritt durch den Auslauf 26 aus dem Strahldispersator STR-D aus.

Das vorliegende Verfahren erlaubt es auch, daß das Verhältnis des -den gesamten Emulgator enthaltenden- Wassers zum Wirkstoff so gewählt werden kann, daß auch Gele und Pasten entstehen. Voraussetzung ist, daß die gewählten Pumpen zwangsfördernd sind und die Konsistenz der Pasten beherrschen.

Vorteil des vorliegenden Verfahrens ist, daß es praktisch kontinuierlich arbeiten kann, wenig zeitaufwendig ist und eine hervorragende Reproduzierbarkeit besitzt. Es liefert stabile Emulsionen deren mittleren Teilchengrößen, bei Emulgatorgehalten im Bereich von 0.5 - 3 %, bei Werte  $< 1 \mu\text{m}$  liegen. Dabei liegt die für die Stabilität und für viele Anwendungen wichtige Verteilung der Teilchengrößen in einem engeren Bereich als bei den klassischen Verfahren.

Es gibt jedoch auch einige wenige Fälle, wo wenig stabile Emulsionen anfallen, bei denen sowohl Teilchengröße, wie auch deren Verteilung keine maßgebliche Rolle spielen, so daß aus Kosten- oder andern Gründen nach dem Durchgang durch die Mischstation auf eine nachfolgende Homogenisierung verzichtet wird. Die mangelnde Stabilität dieser Emulsionen kann in solchen Fällen durch eine wesentliche Erhöhung der Emulsionsviskosität durch Zugabe eines neutralen Verdickungsmittel kompensiert werden. Wegen der oftmaligen schlechten Weiterverarbeitbarkeit solcher Emulsionen, versucht man in der Regel diese Herstellmethode zu umgehen.

Unter obigen Emulsionen findet man wiederum einige wenige Emulsionen hoher Viskosität, in denen ein unverzichtbarer hochviskoser Wirkstoff -z. B. organischer Natur- für diese verantwortlich ist.

In derartigen Fällen wäre es natürlich unwirtschaftlich solche Emulsionen nachträglich zusätzlich im Strahldispersgator STR-D zu emulgieren, weil -sollte der derzeitige Zustand der Emulsion im wesentlichen beibehalten werden- der Strahldispersgator, unter den hierzu notwendigen Verfahrensbedingungen, keinen signifikanten Beitrag zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Emulsion leisten könnte.

Hier empfiehlt es sich die, die Mischstation verlassende Voremulsion in einer zweiten Mischstation mit höherem Druck z.B. bis zu 100 bar zu homogenisieren.

30

Diese Methode empfiehlt sich ebenfalls, wenn leicht zu emulgierende Si-Verbindungen mit Emulgatoren, die eine ausreichende Geschwindigkeit bei der Belegung der

Teilchenoberflächen aufweisen, zu emulgieren sind. In diesem Falle kann auf Verdickungsmittel verzichtet werden.

5 Um den apparativen Aufwand zu minimieren wird jedoch vorgezogen, die Voremulsion in einen der ersten Mischstation vorgeschalteten Vorratsbehälter zu überführen und von dort über die gleiche Mischstation unter anderen Druckbedingungen in den gewünschten Emulsionszustand zu bringen.

10 Gegenstand der Erfindung ist somit desweiteren ein Verfahren zur Herstellung fein- bis grobteiliger wäßriger Silicon- und/oder Silanemulsionen im Bereich von ca. 0,4 bis 5,0  $\mu\text{m}$  mit einem  $U_{90}$ -Wert größer 1,1 (d. h. breiterer Teilchenverteilung), die nur geringe Scherkräfte zur Emulgierung benötigen bzw. durch Verdickungsmittel stabilisiert werden, umfassend

15 - die Herstellung einer Voremulsion durch Injizieren der Silicon- und/oder Silankomponente in eine Emulgator enthaltende wäßrige Phase in einer Mischstation, wobei eine von den Düsendimensionen abhängige Druckdifferenz von maximal 10 bar zwischen beiden Strömen bei einem absoluten Druckabfall von unter 80 bar aufrechterhalten wird,

20 - die Homogenisierung der Voremulsion in einer nachgeschalteten Mischstation oder zeitlich versetzt in der gleichen Mischstation bei einem absoluten Druckabfall bis zu 100 bar.

25 Eine Ausführungsform ergibt sich aus Fig. 2, in der

VA: Behälter Wirkstoff

VB: Behälter Restwasser (+ Zuschläge)

VC: Puffergefäß/Zwischenbehälter

30 VE: Vorratsbehälter/Zwischenbehälter

P1, P2: Pumpen (ggf. zwangsfördernd)

P3, P4, P5: Pumpen

M1: Mischdüse Wirkstoff/Wasser

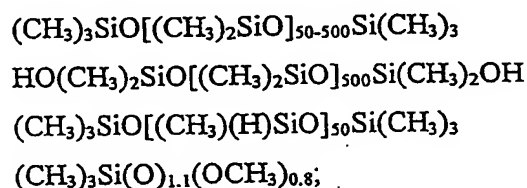
## STR-D: Strahldispersgator

bedeuten.

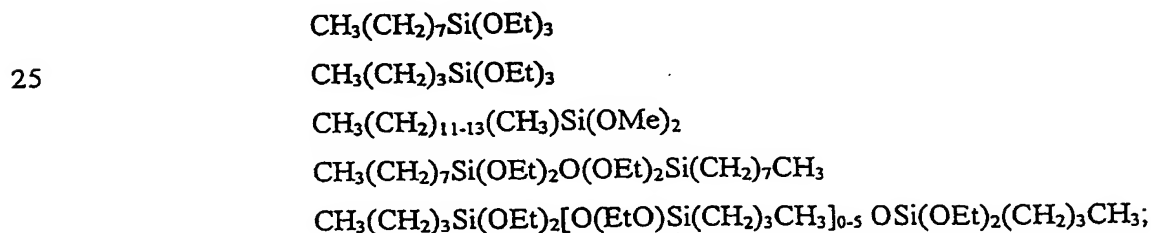
- 5 In den Wirkstoffkreislauf  $VA \rightarrow P1 \rightarrow M1 \rightarrow VA$  wird bei niedrigem Druck die Wasserphase über  $VC \rightarrow P3 \rightarrow M1$  eingedüst und nach vollendeter Zugabe der Kreislauf  $VA \rightarrow P1 \rightarrow M1 \rightarrow VA$  auf höheren Druck geschaltet, wobei M1 als nachgeschalteter Homogenisator dient. Die Emulsion kann hinter M1 abgenommen werden. Voraussetzung ist natürlich, daß die Emulgatoren eine genügend hohe Teilchenbe-
- 10 legungsgeschwindigkeit aufweisen, eine Eigenschaft, die auch von der Akzeptanz des Wirkstoffes, diese Emulgatoren anzulagern, abhängig ist.

Beispiele für die Silicon- und Silankomponente sind

- 15 - Siliconverbindungen der üblichen Zusammensetzung:

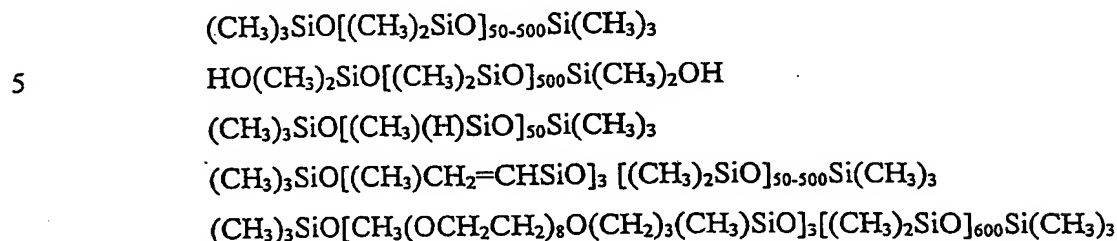


- Organoalkoxysilane, deren Hydrolysate, z. B.:

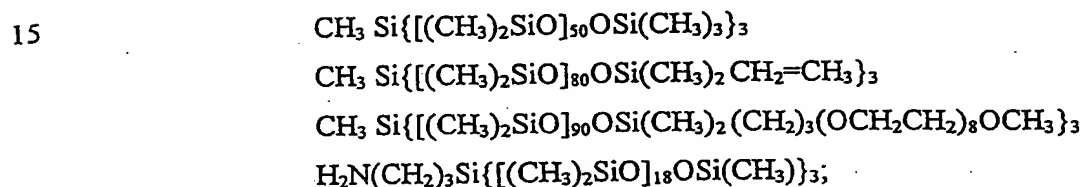


- 30 - lineare Polyorganosiloxane mit und/oder ohne siliciumfunktionellen gebundene Gruppen wie Wasserstoff, Alkoxy-, Polyether- bzw. Hydroxygruppen, mit

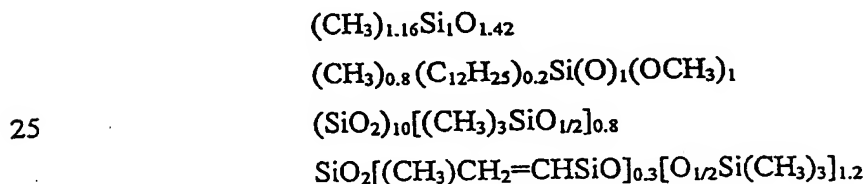
und/oder ohne organofunktionell angebundenen Gruppen wie Polyether, Amine oder Halogene bzw. Pseudohalogene, z. B.:



- 10 - verzweigte Polyorganosiloxane mit und/oder ohne angebundene siliciumfunktionellen Gruppen wie Wasserstoff, Alkoxy-, Polyether- bzw. Hydroxygruppen, mit und/oder ohne organofunktionell angebundenen Gruppen wie Polyether, Amine oder Halogene bzw. Pseudohalogene, z. B.:



- 20 - Siliconharze mit Aryl-, Alkyl- organofunktionell modifizierten Alkylgruppen, Alkoxyfunktionelle Harze, mit oder ohne Verdünnungsmittel, z. B.:



- Gemische obiger Komponenten untereinander oder mit unlöslichen Zuschlägen mineralischer oder organischer Art.

30

Unter Emulgatoren werden ionische und nichtionische Emulgatoren, wie sie in der Siliconemulgierung üblich sind bzw. deren Gemische verstanden.

Als ionische Emulgatoren eignen sich, je nach Wirkstoff z.B.

- Alkylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen mit oder ohne Ethylen- bzw. Propylenoxideinheiten;
- 5 - Sulfatester wie z. B.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{6-19}\text{SO}_3\text{H}$ ;
- Alkylarylsulfonate, wie z. B. Dodecylbenzolsulfonat;
- 10 - Quaternäre Ammoniumverbindungen, wie z. B. Dodecyltrimethylammoniumhydroxid, Octyldimethylbenzylammoniumhydroxide bzw. deren Salze.

Vorgezogen werden allerdings nichtionische Emulgatoren deren HLB-Wert im Bereich von 10 bis 16 liegt. Liegen Gemische dieses Bereiches vor können diese aus  
15 Kombinationen von Emulgatoren mit einem HLB-Wert zwischen 2.7 und 18.7 bestehen.

Als nichtionische Emulgatoren eignen sich Ethylenoxid-Addukte an Fettalkohole, Alkylphenole, Triglyceride oder Zucker; Polyethylenoxidsorbitanlaurate, -palmitate,  
20 -stearate; Etylenoxid-Addukte an Alkylamine; und Polyvinylalkohole (wie Mowiol), insbesondere Ethoxidaddukte an Tridecylalkohol, Ethoxidaddukte an Sorbitan monooleate (Tween®-Produkte der ICI), Sorbitan monooleate und deren Gemische.

Der mittlere Teilchendurchmesser - im Text auch als Teilchengröße bezeichnet -  
25 rechnet sich aus dem Volumenmittel, das sich aus dem Gesamtvolumen aller Teilchen der Emulsion, dividiert durch die Anzahl der Teilchen, ergibt.

Der Zahlenwert der Breite der Teilchengrößenverteilung wurde so errechnet, daß von der gegebenen Teilchenmenge die Teilchen mit den kleinsten Durchmessern bis zu einer Menge von 10 Gew.-% der Teilchenmenge (d10) und die Teilchen mit den  
30 größten Durchmessern bis zu einer Menge von 10 Gew.-% der Teilchenmenge (d90) unberücksichtigt bleiben und die Differenz der Durchmesser des verbleibenden größ-

ten Teilchens und des verbleibenden kleinsten Teilchens dividiert wird durch den Durchmesser desjenigen Teilchens ( $d_{50}$ ) das größer ist als 50 Gew.-% aller Teilchen und kleiner als 50 Gew.-% aller Teilchen. Dieser Zahlenwert wird im folgenden  $U_{90}$  genannt:

5

$$U_{90} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

(s. Fig. 5, 6, 7 und 8) .

10

Die mittleren Teilchengrößen wurden durch Fraunhofer-Beugung, Ultrazentrifugation oder durch Photometrie mit Hilfe der Mie-Theorie gemessen. Die Verteilungskurven wurden mittels der Ultrazentrifuge gemessen.

15

Die in der Anlage in einem schematischen Fließbild gezeigte Apparatur (Fig. 2) erlaubt flexibel auf den Wirkstoff, den Emulgator und deren Konzentrationen abgestimmte Verfahrensanpassungen.

20

So kann z. B. im günstigen Fall, wenn leicht zu emulgierende Produkte vorliegen, der Emulgator „schnell“ ist und in günstiger Konzentration vorliegt, der Wirkstoff (aus VA) mit dem Wasser/Emulgator-Gemisch (aus VC) im gewünschten Verhältniss in M1 zusammengeführt werden und die entstandene Voremulsion direkt oder über ein Puffergefäß (VD) dem Strahldispersator STR-D zugeführt, in einem Durchgang homogenisiert und anschließend zur Abfüllstation geleitet werden.

25

Diese Vorgehensweise erfordert eine zuverlässige Steuerung bzw. Synchronisation der Pumpen untereinander. Soll auf eine solche verzichtet werden und ist ein genaues Verhältnis Emulgator/Wirkstoff bei der Zusammenführung in M1 nicht unbedingt erforderlich, kann um trotzdem die erforderliche Wirkstoffkonzentration in der Emulsion zu gewährleisten der Wirkstoff einem berechneten Unterschuß an Wasser/Emulgator über M1 zugeführt werden, die entstandene Voremulsion laufend zu dem Wasser/Emulgator-Gemisch (nach VC) zurückgeführt und im Kreislauf über M1 wieder mit dem Wirkstoff zusammengeführt werden. Ist der gesamte Wirkstoff ver-

30

braucht, wird die Voremulsion über die Düse M1 durch Zugabe des restlichen Wassers (aus VB) -über einen ähnlichen wie eben beschriebenen Kreislauf (M1→VC→M1) auf die endgültige Konzentration gebracht und wie oben homogenisiert.

5

Im Falle schwierig zu emulgierender Wirkstoffe, „langsamer“ Emulgatoren oder sehr geringer Konzentrationen an Emulgatoren, kann vor der Zuführung zu STR-D ein paar Mal über VC und M1 im Kreis voremulgiert werden, bevor wie oben verfahren wird.

10

Wird Wert auf eine Paste bzw. ein Gel gelegt und ist der Wirkstoff hierfür geeignet, so kann er mit einem beliebigen Unterschub an Wasser (aus VC)-jedoch dem gesamten Emulgator- in M1 zusammengeführt werden, die entstandene Emulsion, wie oben, nach VC zurückgeführt werden und mit dessen Inhalt immer wieder über M1 mit dem Wirkstoff verdüst werden. Dabei entsteht eine hochviskose Voremulsion die je nach

15

gewählten Verhältnissen Pasten- bzw. Gelkonsistenz aufweisen kann.

Diese kann - je nach Anwendungszweck - als solche abgefüllt, oder wie nachstehend beschrieben, weiter bearbeitet werden.

20

Sie wird bevor sie oben in STR-D homogenisiert wird, über M1 geführt, wo das restliche Wasser (aus VB), ggfs. mit Verdickungsmittel und anderen üblichen Zusätzen eingedüst wird, so daß die berechnete Zusammensetzung erreicht wird.

25

Sind mehr als ein Durchgang durch STR-D erforderlich, kann ein weiteres Mal über VE →STR-D im Kreis gefahren werden, bevor die Emulsion abgefüllt wird.

30

Wünscht man jedoch mehrere diskrete Durchgänge kann aus dem Puffergefäß VD über STR-D in einem 1. Durchgang nach VE emulgiert werden, nach Beendigung von dort in einem 2. Durchgang über STR-D wiederum nach VD usw.



In den folgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben, wenn nicht anderes angegeben wird, auf das Gewicht.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

5

Me- : -CH<sub>3</sub>

Et : -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Octeo : C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Si(OEt)<sub>3</sub>

V : Voremulsion

10

In den Tabellen wird nur der Zeitbedarf für die Herstellung der Voremulsion angegeben, da die Vorbereitungen der Wasseremulgatorgemische bei erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Beispielen praktisch gleich sind. Der eigentliche Homogenisierungsschritt wurde ebenfalls nicht in die Zeitbetrachtung einbezogen, da er weitestgehend von der Kapazität der im Vergleich stehenden Emulgiergeräte abhängig ist.

15

In den Tabellen sind die erfindungsgemäßen Beispiele fett, die Vergleichsbeispiele kursiv gedruckt.

## Beispiele

### A. Harzemulsionen

#### 5 Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

238,7 g destilliertes Wasser wurden in einem 2l - Gefäß auf 60 °C erwärmt und unter Rühren mit 55 g eines aufgeschmolzenen Gemisches -entsprechend 2,50 % bezogen auf den Gesamtansatz- aus einem POE - Stearylalkohol und einem POE - Cetylalkohol mit dem gesamten HLB - Wert von 15,5 versetzt.

Nach Abkühlung auf 40 °C wurden 1447,6 g einer Isopar® G - Lösung mit 80 % Harz der mittleren Zusammensetzung  $(CH_3)_{1,16} Si_1 O_{1,42}$  und einer Viskosität von 1620 mPaAs bei einer Rührgeschwindigkeit von 250 - 400 U/min innerhalb einer Stunde zugegeben. Es wurde 10 min mit einer Rührgeschwindigkeit von ~ 400 U/min nachgerührt. Innerhalb von 25 min wurden 458,7 g einer wäßrigen Lösung von 1,76 g Carboxymethylzellulose (Walocel CRT 5000 GA) unter Rühren zugegeben. Es wurde 40 min nachgerührt.

20 Die Voremulsion wurde bei einem Druckabfall von  $\Delta P = 250$  bar in einem klassischen Hochdruckhomogenisator des Typs Gaulin in sechs Durchgängen homogenisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

25

Beispiel 1 wurde mit einem Gesamtemulgatorgehalt von 3,00 %. wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### Beispiel 3

30

Der gleiche Ansatz wie in Beispiel 1 - jedoch mit 2,2 % Emulgatorgemisch - wurde um den Faktor 2,7273 vergrößert. 645,0 g destilliertes Wasser wurden in VC (s. An-

hang Fig. 2) auf 50 °C erwärmt und unter Rühren mit 133 g eines aufgeschmolzenen Gemisches -entsprechend 2,20 % bezogen auf den Gesamtansatz- aus einem POE - Stearylalkohol und einem POE - Cetylalkohol mit dem gesamten HLB - Wert von 15,5 versetzt und über P3 mit 3 bar durch M1 (Düsendurchmesser 2,1/1,0 mm) nach VC gedrückt und 30 s über P3 durch M1 nach VC im Kreis gefahren. In diesen Kreislauf wurden innerhalb von 17 min 3948 g des gleichen Harzes wie in Beispiel 1 aus VA über P1 mit 5 bar in M1 eingedüst. Anschließend wurde der Kreislauf 10 min aufrechterhalten, dann aus VB über M1 eine wäßrige Lösung von 4,8 g Carboxymethylzellulose (Walocel CRT 5000 GA) in 1264,2 g Wasser innerhalb von 9 min in den Kreislauf eingedüst. Nach abgeschlossener Zugabe wurde der Kreislauf noch 40 min aufrechterhalten, bevor die Voremulsion bei einem Druckabfall von  $\Delta P = 250$  bar im Strahldispergator STR-D (Düsendurchmesser: 0,2828 mm) in drei Durchgängen homogenisiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### 15 Beispiel 4

Beispiel 3 wurde mit einem Gesamtemulgatorgehalt von 2,5 % wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### 20 Beispiel 5

Beispiel 3 wurde mit einem Gesamtemulgatorgehalt von 2,8 % wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

#### 25 Beispiel 6

Beispiel 3 wurde mit einem Gesamtemulgatorgehalt von 3,0 % wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Durchgang Nr.						Teichengröße Ø [µm]						Stabilität [Monate]					
←-Beispiel→						←-Beispiel→						←-Beispiel→					
1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
V	V	V	V	V	V	>5,000	>5,000	>5,000	>5,000	5,000	>5,000	0	0	0	0	0	0
1	1	1	1	1	1	4,954	4,760	2,915	2,550	2,453	2,106	/	/	/	/	/	/
2	2	2	2	2	2	4,687	4,487	2,143	0,653	0,660	0,634	0,5	0,5	>6	>6	>6	>6
3	3	3	3	3	3	4,423	4,390	1,617	0,642	0,593	0,589	0,5	0,5	>6	>6	>6	>6
4	4					4,343	4,202					0,5	0,5				
5	5					4,216	4,068					0,5	0,5				
6	6					4,094	3,989					0,5	0,5				

**B. Harz/Silan (wasserempfindlich) - Emulsionen****Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)**

5 22 g Emulgatorgemisch - entsprechend 1 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz -  
aus einem ethoxylierten Sorbitan Monolaurat und einem ethoxylierten Oleylalkohol  
mit einem Gesamt-HLB-Wert von 15,3 wurden in einem 4-Liter Rührgefäß mit  
816,22 g Wasser und 2,18 g Diethanolamin versetzt und 2 Stunden bei 80 °C gerührt,  
wobei eine klare Lösung entstand. Zu der abgekühlten Lösung wurden innerhalb  
10 65 min bei einer Rührgeschwindigkeit von 700 U/min 1359,6 g eines Gemisches aus  
49,2 % Octyltriethoxysilan und 50,8 % eines Harzes der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_{0,8}$   
 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{0,2} \text{Si}(\text{O})_1 (\text{OCH}_3)_1$  zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wurde 30 min bei  
550 U/min weitergerührt. Eine Probe zur Teilchengrößenbestimmung wurde nach  
30 min entnommen. Die Voremulsion wurde bei einem Druckabfall von  $\Delta P = 250$  bar  
15 in einem klassischen Homogenisator des Typs Gaulin in 2 Durchgängen homogeni-  
siert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**Beispiel 8**

20 Der Ansatz aus Beispiel 7 wurde verdoppelt. 44 g Emulgatorgemisch - entsprechend  
1 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz - aus einem ethoxylierten Sorbitan Mono-  
laurat und einem ethoxylierten Oleylalkohol mit einem Gesamt-HLB-Wert von 15,3  
wurden in VC (s. Fig. 2) mit 1632,44 g Wasser und 4,36 g Diethanolamin versetzt  
und 2 Stunden bei 80 °C gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Nach Abkühlung  
25 wurde eine Minute bei 3 bar im Kreis VC→P3→M1→VC gepumpt. In diesen Kreis-  
lauf wurden aus VA über P1 und und durch M1 (Düsendurchmesser: 2,1/1,0 mm)  
innerhalb von 3,5 min, 2719,2 g eines Gemisches aus 49,2 % Octyltriethoxysilan und  
50,8 % eines Harzes der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_{0,8} (\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{0,2} \text{Si}(\text{O})_1 (\text{OCH}_3)_1$  bei 5  
bar eingedüst. Nach vollendeter Zugabe wurde der obige Kreislauf noch 15 min bei 3  
30 bar aufrechterhalten. Eine Probe zur Teilchengrößenbestimmung wurde nach 5 und 15  
min entnommen. Die Voremulsion wurde in 2 Durchgängen bei einem Druckabfall  
von  $\Delta P = 100$  bar homogenisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**Beispiel 9** (Vergleichsbeispiel)

22 g Emulgatorgemisch - entsprechend 1 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz -  
5 aus einem ethoxylierten Sorbitan Monolaurat und einem ethoxylierten Oleylalkohol  
mit einem Gesamt-HLB-Wert von 15,3 wurden in einem 4-Liter Rührgefäß mit  
163,2 g Wasser und 2,18 g Diethanolamin versetzt und 2 Stunden bei 80 °C gerührt,  
wobei eine klare Lösung entstand. Zu der abgekühlten Lösung wurden innerhalb 65  
min bei einer Rührgeschwindigkeit von 700 U/min 1359,6 g eines Gemisches aus  
10 49,2 % Octyltriethoxysilan und 50,8 % eines Harzes der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_{0,8}$   
 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{0,2} \text{Si}(\text{O})_1 (\text{OCH}_3)_1$  zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wurde 15 min bei  
550 U/min weitergerührt, wobei eine höherviskose Paste entstand. Bei vorhergehen-  
der Rührgeschwindigkeit wurden innerhalb 30 min 653,0 g Wasser zugegeben und  
solange nachgerührt, bis die Teilchengröße unter 5 µm gesunken war (45 min). Die  
15 Voremulsion wurde bei einem Druckabfall von  $\Delta P = 200$  bar in einem klassischen  
Homogenisator des Typs Gaulin in 2 Durchgängen homogenisiert. Die Ergebnisse  
sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**Beispiel 10**

20 Der Ansatz aus Beispiel 9 wurde verdreifacht. 66 g Emulgatorgemisch - entsprechend  
1 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz - aus einem ethoxylierten Sorbitan Mono-  
laurat und einem ethoxylierten Oleylalkohol mit einem Gesamt-HLB-Wert von 15,3  
wurden in VC (s. Fig. 2) mit 489,60 g Wasser und 6,54 g Diethanolamin versetzt und  
25 2 Stunden bei 80 °C gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Nach Abkühlung  
wurde eine Minute bei 3 bar im Kreis VC→P3→M1→VC gepumpt. In diesen Kreis-  
lauf wurden aus VA über P1 und und durch M1 (Düsendurchmesser: 2,1/1,0 mm)  
innerhalb von 5 min 4078,8 g eines Gemisches aus 49,2 % Octyltriethoxysilan und  
50,8 % eines Harzes der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_{0,8} (\text{C}_{12}\text{H}_{25})_{0,2} \text{Si}(\text{O})_1 (\text{OCH}_3)_1$  bei 5  
30 bar eingedüst. Nach vollendeter Zugabe wurde der obige Kreislauf noch 4 min bei 3  
bar aufrechterhalten. Anschließend wurden aus VB innerhalb von 10 min 1959 g Was-  
ser über M1 in den obigen Kreislauf gedüst. Nach vollendeter Wasserzugabe, wurde

die Voremulsion noch 1 min im Kreislauf vorhomogenisiert, eine Probe zur Ermittlung der Teilchengröße entnommen und in 2 Durchgängen bei einem Druckabfall von  $\Delta P = 100$  bar im Strahldispersgator homogenisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Durchgang Nr.				Druckabfall $\Delta P$ [bar]				Teilchengröße $\varnothing$ [ $\mu\text{m}$ ]				Voremulsion Zeitbedarf [min]				Verteilungsbreite $U_{90}$			
Beispiel				Beispiel				Beispiel				Beispiel				Beispiel			
7	8	9	10	7	8	9	10	7	8	9	10	7	8	9	10	7	8	9	10
V	V	V	V	0	3/5	0	3/5	>5,000	3,773	4,241	4,371	95	20*	110	21 <sup>+</sup>				
I	I	I	I	250	100	200	100	1,766	0,647	0,763	0,632					2,03	1,21	1,75	1,21
2	2	2	2	250	100	200	100	0,707	0,609	0,548	0,583					1,32	1,02	1,21	1,10

\* bei doppeltem Ansatz

\* bei dreifachem Ansatz



**Beispiel 11**

32 g Emulgatormischung - entsprechend 0,64 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtan-  
satz - aus einem ethoxylierten Sorbitan Monolaurat und einem ethoxylierten Oleylal-  
kohol mit einem Gesamt-HLB-Wert von 15,3 wurden in VC (s. Fig. 2) mit 390,83 g  
5 Wasser und 3,17 g Diethanolamin versetzt und 2 Stunden bei 80 °C gerührt, wobei  
eine klare Lösung entstand. Nach Abkühlung wurde eine Minute bei 3 bar im Kreis  
VC→P3→M1→VC gepumpt. In diesen Kreislauf wurden aus VA über P1 und und  
durch M1 (Düsendurchmesser: 1,8/0,9 mm) innerhalb von 3 Min 1980 g eines Gemi-  
10 sches aus 49,2 % Octyltriethoxysilan und 50,8 % eines Harzes der Zusammensetzung  
(CH<sub>3</sub>)<sub>0,8</sub> (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>0,2</sub> Si(O)<sub>1</sub> (OCH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> bei 5 bar eingedüst. Nach vollendeter Zugabe  
wurde der obige Kreislauf noch 2 min bei 3 bar aufrechterhalten. Anschließend wur-  
den aus VB innerhalb von 13 min 2594 g Wasser über M1 in den obigen Kreislauf  
gedüst. Nach vollendeter Wasserzugabe wurde die Voremulsion noch 4 min im  
15 Kreislauf vorhomogenisiert, eine Probe zur Ermittlung der Teilchengröße entnommen  
und in 2 Durchgängen bei einem Druckabfall von ΔP = 95 bar im Strahldispersgator  
homogenisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**Tabelle 3**

20

Durch- gang Nr.	Druckabfall ΔP [bar]	Teilchen- größe Ø [µm]	Voremulsion Zeitbedarf [min]	Emulgator- gehalt [%]	Emulsions- stabilität [Monate]
V	3/5	4,326	25	0,64	-
1	95	0,621			>6
2	95	0,611			>6

### C. Siliconöl - Emulsionen

#### Beispiel 12

5 150 g aufgeschmolzenes Emulgatormisch - entsprechend 3 Gew.-%, bezogen auf  
den Gesamtansatz - aus einem ethoxylierten Triglycerid und einem ethoxylierten Tri-  
decylalkohol mit einem Gesamt-HLB-Wert von 13,5 wurden in VC (s. Fig. 2) mit  
1850 g Wasser bei 50 °C versetzt und 2 min bei 3 bar im Kreis VC → P3 → M1 → VC  
gepumpt, abgekühlt und in diesen Kreislauf innerhalb von 18 min aus VA über P1 mit  
10 5 bar 3000 g eines Diorganopolysiloxans der Viskosität  $\eta = 350$  mPaAs in M1  
(Düsendurchmesser: 1,4/0,7 mm) eingedüst. Anschließend wurde bei einem Druckab-  
fall von 250 bar in STR-D homogenisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

#### Beispiel 13

15 200 g aufgeschmolzenes Emulgatormisch - entsprechend 4 Gew.-%, bezogen auf  
den Gesamtansatz - aus einem ethoxylierten Triglycerid und einem ethoxylierten Tri-  
decylalkohol mit einem Gesamt-HLB-Wert von 15,4 wurden in VC (s. Fig. 2) mit  
1550 g Wasser bei 45°C versetzt und 2 min bei 3 bar im Kreis (Düsendurchmesser:  
20 1,4/0,7 mm) gepumpt, abgekühlt und in diesen Kreislauf innerhalb von 5,5 min aus  
VA über P1 bei 5 bar 1750 g eines Diorganopolysiloxans der Viskosität  $\eta =$   
350 mPas in M1 (Düsendurchmesser: 2,1/1,0 mm) eingedüst. Nach vollendeter Zu-  
gabe wurde noch 5 weitere Minuten bei 3 bar im Kreislauf gepumpt. Anschließend  
wurden 1500 g Wasser aus VB bei 5 bar innerhalb 8 Minuten über M1 eingedüst.  
25 Nach weiteren 5 min Kreislauf bei 3 bar wurde bei einem Druckabfall von 250 bar in  
STR-D homogenisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

#### Beispiel 14

30 180 g aufgeschmolzenes Emulgatormisch - entsprechend 4,5 Gew.-%, bezogen auf  
den Gesamtansatz - aus einem ethoxylierten Triglycerid und einem ethoxylierten Tri-  
decylalkohol mit einem Gesamt-HLB-Wert von 15,4 wurden in VC (s. Fig. 2) mit

1240 g Wasser bei 50 °C versetzt und 1 Minute bei 3 bar im Kreis VC  
→P3→M1→VC gepumpt, abgekühlt und in diesen Kreislauf innerhalb von 1,5 min  
aus VA über P1 mit 5 bar 800 g eines Diorganopolysiloxans der Viskosität  $\eta = 350$   
mPaAs in M1 (Düsendurchmesser: 2,1/1,0 mm) eingedüst. Nach vollendeter Zugabe  
5 wurde noch 2 weitere Minuten bei 3 bar im Kreislauf gepumpt. Anschließend wurden  
1780 g Wasser aus VB bei 5 bar innerhalb 8,5 min über M1 eingedüst und 2 min bei  
3 bar im gleichen Kreislauf nachhomogenisiert. Anschließend wurde bei einem Druck-  
abfall von 200 bar in STR-D homogenisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufge-  
führt.

10

#### Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

90 g aufgeschmolzenes Emulgatormischung - entsprechend 4,5 Gew.-%, bezogen auf  
den Gesamtansatz - aus einem ethoxylierten Triglycerid und einem ethoxylierten Tri-  
decylalkohol mit einem Gesamt-HLB-Wert von 15,4 wurden in in einem Rührgefäß  
15 mit 620 g Wasser bei 50 °C versetzt und 3 min gerührt, abgekühlt und unter Rühren  
innerhalb von 13 min 400 g eines Diorganopolysiloxans der Viskosität  $\eta = 350$   
mPaAs über einen Tropftrichter zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wurde noch 5  
weitere Minuten bei 400 U/min weitergerührt, bevor innerhalb von 27 Minuten bei  
20 300 U/min (starke Schaumbildung) 890 g Wasser zugegeben wurden. Die Voremul-  
sion wurde bei einem Druckabfall von  $\Delta P = 200$  bar in einem klassischen Homogeni-  
sator des Typs Gaulin in 2 Durchgängen homogenisiert. Die Ergebnisse sind in Ta-  
belle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Durchgang				Teilchengröße				Voremulsion				Wirkstoff				Emulsions-stabilität			
Nr.				Ø [µm]				Zeitbedarf [min]				Konzentration [%]				[Monate]			
Beispiel				Beispiel				Beispiel								Beispiel			
12 <sup>1)</sup>	13 <sup>2)</sup>	14 <sup>3)</sup>	15 <sup>4)</sup>	12	13	14	15	12	13	14	15	12	13	14	15	12	13	14	15
V	V	V	V	-	-	-	-	18	23,5	14	45	60	35	20	20	-	-	-	-
1	1	1	1	1,0	0,960	2,743	3,411					60	35	20	20	>6	>6	6	-
2	2	2	2	0,9	0,832	0,910	3,317					60	35	20	20	>6	>6	6	-
3	3	3	3	0,8	0,787	0,822	2,534					60	35	20	20	>6	>6	6	<6
	4	4	4		0,777	0,798	2,406									>6	>6	6	<6
							2,362												<6
							2,254												<6

1) 5000 g Ansatz

2) 5000 g Ansatz

3) 4000 g Ansatz

4) 2000 g Ansatz

**Beispiel 16**

2800 g Wasser, 4,6 g Salzsäure 37% ig, 5,25 g Glycin, 51,3 g Glycerin, 200g eines Alkylbenzylammoniumbromids, 30 g eines ethoxylierten Tridecylalkohols mit einem HLB-Wert von 11,4 und 22,6 g Glykol wurden in VC (s. Fig. 2) vorgelegt und 30 s bei 3 bar im Kreis VC → P3 → M1 → VC gepumpt. Innerhalb 100 s wurden 2056 g eines Wasserstoff tragenden Organopolyolsixan der Viskosität  $\eta = 40$  mPas bei 7 bar aus VA über P1 in M1 (Düsendurchmesser: 1,8/0,9 mm) in den obigen Kreislauf eingedüst. Nach vollendeter Zugabe wurde die Voremulsion in das Puffergefäß VD gepumpt und leicht zeitversetzt über P4 in einem Durchgang im Strahldispersgator STR-D bei einem Druckabfall von  $\Delta P = 250$  bar homogenisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

**Tabelle 5**

Beispiel Nr.	Durchgang Nr.	Teilchen- größe $\varnothing$ [ $\mu\text{m}$ ]	Zeitdauer [min/s]	Ges. Emulgierung Dauer [min/s]	Stabilität [Monate]
15	V		2'10''		
	1	0,368	4'40''		>6
				6'50''	

**D. Siliconemulsion in der Mischstation****Beispiel 17**

Ein Gemisch aus 96,6 g eines ethoxylierten Tridecylalkohols mit einem HLB-Wert von 11,4, 552,72 g eines Polydimethylsiloxans mit der Viskosität  $\eta = 500$  mPas, 994,84 g eines Mineralölraffinats mit einem Siedebereich von 382 - 432 °C und 691,04 g eines Di - (2ethylhexyl) - phtalats wurde aus der Vorlage VA bei einem Druck von 3 bar vorerst während einer Minute über M1 (Düsendurchmesser:

1.4/0.6 mm) im Kreis VA → P1 → M1 → VA gepumpt. Innerhalb 3 Minuten wurde anschließend eine Lösung aus 464,52 g Wasser und 0,28 g Benzylalkoholmonohemiformal bei einem Druck von 3,5 - 4 bar über VC → P3 → M1 in diesen Kreislauf eingedüst. Nach vollendeter Wasserzugabe wurde noch 3 Minuten bei einem Druck von 3 bar im Kreis VA → P1 → M1 → VA gepumpt. Dieser Kreislauf wurde noch weitere 10 Minuten mit einem Druck von 12 bar aufrecht erhalten. Es entsteht eine dickflüssige stabile Emulsion. Die Ergebnisse: sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

Beispiel Nr.	Zeitdauer [min/sek]	Teilchengröße Ø [µm]	Viskosität [mPas]	Stabilität [Monate]
17	17	1.748	2670	> 6

Beispiel 18 (erfindungsgemäß)

In eine Lösung aus 171,9 g eines ethoxylierten Triglycerids mit einem HLB-Wert von 18,1 und 148,1 g eines ethoxylierten Tridecylalkohols mit einem HLB-Wert von 11,4 in 800 g Wasser, das sich im Kreislauf VC → P3 → M1 befand, wurden 2800 g eines Polydimethylsiloxans mit der Viskosität  $\eta = 1000$  mPas über den Wirkstoffkreislauf VA → P1 → M1 → VA eingedüst. Dabei wurde der anfängliche absolute Druck des Wirkstoffkreislaufes innerhalb von 9 Minuten von 5 auf 12 bar gesteigert. Der Druck des Kreislaufs VC → P3 → M1 begleitete - jeweils um 2 bar niedriger - diesen Anstieg. Nach insgesamt 12 Minuten war die Einspeisung des Wirkstoffs beendet und es entstand eine viskose weiße Paste. Diese wird unter Kühlung noch 14 Minuten im Kreislauf VC → P3 → M1 bei 10 bar gepumpt.

Anschließend wurden bei 25°C aus VB über P2 4080 g Wasser mit einem Druck von 12 bar in ca. 5 Minuten eingedüst. Dabei verringerte sich der Druck mit zunehmender Verdünnung im Kreislauf VC → P3 → M1 auf 4,5 bar, wobei die Pumpe P2 begleitend einen um 2 bar höheren Druck aufwies. Nach vollendeter Wasserzugabe wurde der

Druck im Kreislauf VC→P3→M1 auf 80 bar erhöht und die Emulsion über M1 der Mischstation entnommen.

Es entstand eine niedrigviskose stabile Emulsion.

5

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

**Beispiel 19** (erfindungsgemäß)

10 In eine Lösung aus 171,9 g eines ethoxylierten Triglycerids mit einem HLB-Wert von 18,1 und 148,1 g eines ethoxylierten Tridecylalkohols mit einem HLB-Wert von 11,4 in 800 g Wasser, das sich im Kreislauf VC→P3→M1 befand, wurden 2800 g eines Polydimethylsiloxans mit der Viskosität  $\eta = 350$  mPas über den Wirkstoffkreislauf VA→P1→M1→VA eingedüst. Dabei wurde der anfängliche absolute Druck des  
15 Wirkstoffkreislaufes innerhalb von 6 Minuten von 7 auf 10 bar gesteigert. Der Druck des Kreislaufs VC→P3→M1 begleitete - jeweils um 2 bar niedriger - diesen Anstieg. Nach insgesamt 6 Minuten war die Einspeisung des Wirkstoffs beendet und es entstand eine viskose weiße Paste. Diese wurde unter Kühlung noch 20 Minuten im Kreislauf VC→P3→M1 bei 10 bar gepumpt.

20

Anschließend wurden bei 25°C auf VB über P2 4080 g Wasser mit einem Druck von 10 bar innerhalb von ca. 5 Minuten eingedüst. Dabei verringerte sich der Druck mit zunehmender Verdünnung im Kreislauf VC→P3→M1 auf 4 bar, wobei die Pumpe P2 begleitend einen um 2 bar höheren Druck aufweis. Nach vollendeter Wasserzugabe  
25 wurde der Druck im Kreislauf VC→P3→M1 auf 80 bar erhöht und die Emulsion über M1 der Mischstation entnommen.

Es entstand eine niedrigviskose stabile Emulsion.

30

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Beispiel Nr.	Zeitdauer [min/sek]	Teilchengröße Ø [µm]	U <sub>90</sub>	Stabilität [Monate]
18	32	0,689	1,541	>6
19	32	0,531	1,168	>6



**Patentansprüche**

1. Vorrichtung zum Herstellen einer Silicon- und/oder Silanemulsion aus einer silicon- und/oder silanhaltigen Wirkstoffkomponente und einer wäßrigen Phase, mit  
5 einer ersten Mischstation für die über Pumpen (P1,P2,P3) aus Vorratsbehältern (VA,VB,VC) zugeführten Emulsionskomponenten, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Mischstation eine Mischeinrichtung (M1) aufweist, in der Düsen (2,4) einen Wirkstoffstrahl mit der wäßrigen Phase (3) zu einer Voremulsion (5) vermischen.
- 10 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischstation mit einem Hochdruckhomogenisator (6) verbunden ist, wobei der Hochdruckhomogenisator (6) die aus der Mischstation austretende Voremulsion (5) erhält.
- 15 3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Hochdruckhomogenisator (6) aus einer zweiten Mischstation besteht, in die die Voremulsion (5) rückführbar ist, um diese bei einem höheren Druck bis maximal 100 bar zu homogenisieren.
- 20 4. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der ersten Mischstation austretende Voremulsion über eine Rücklaufleitung (8) in die erste Mischstation in einem zweiten oder weiteren Durchlauf rückführbar ist, wobei die erste Mischstation als Hochdruckhomogenisator verwendbar ist, um die Voremulsion (5) bei einem erhöhten Druck bis maximal ca. 100 bar zu homogenisieren.
- 25 5. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Hochdruckhomogenisator (6) ein Strahldispersgator (STR-D) ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hochdruckhomogenisator (6) direkt mit der Mischeinrichtung (M1) verbunden ist.
- 30 7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein als Puffergefäß dienender Zwischenbehälter (VD) mit der Mischeinrichtung (M1)

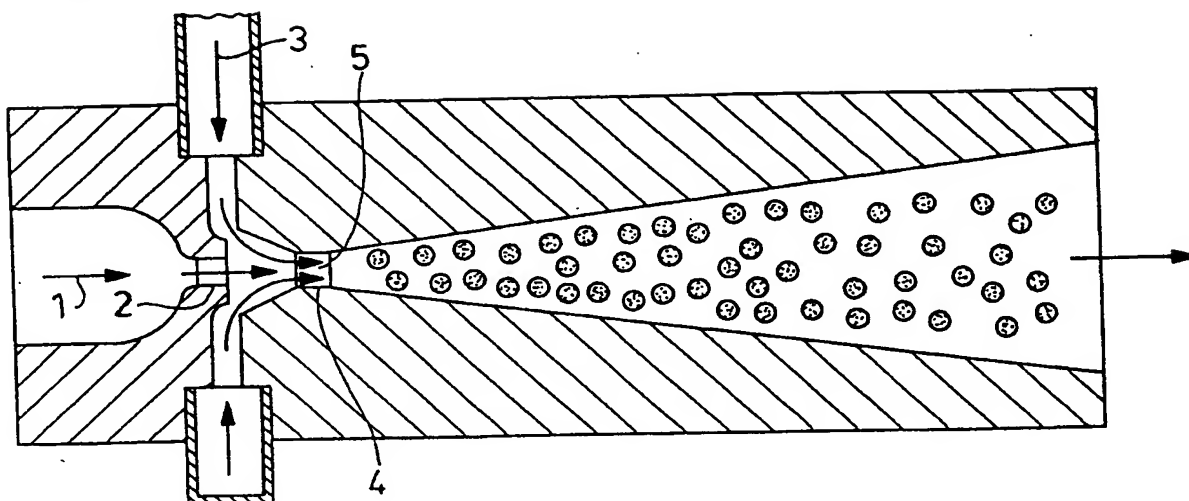
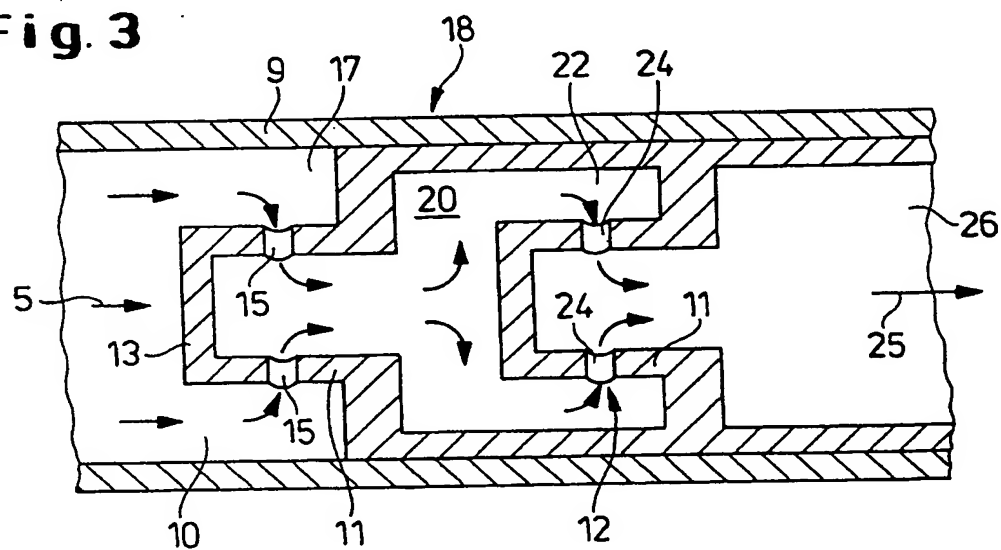
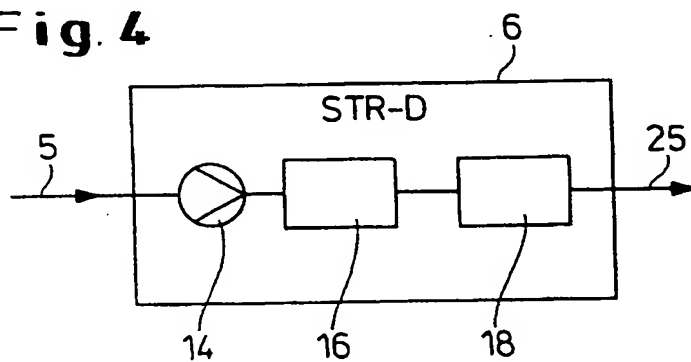
verbunden ist, und daß der Hochdruckhomogenisator (6) die Voremulsion (5) über den Zwischenbehälter (VD) erhält.

- 5 8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischstation eine Vorhomogenisierungseinrichtung (VC,P3) aufweist, in der die Voremulsion in einem Kreislauf vorhomogenisierbar ist.
- 10 9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Mischstation und dem Hochdruckhomogenisator (6) eine Verdünnungseinrichtung (VB,P2) angeordnet ist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischeinrichtung (M1) aus zwei hintereinander angeordneten Düsen (2,4) besteht.
- 15 11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckdifferenz zwischen den Düsen (2, 4) der Mischeinrichtung (M1) zwischen 1 und 10 bar, vorzugsweise zwischen ca. 2 und 3 bar liegt.
- 20 12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand der Düsen (2,4) voneinander das 1- bis 10-fache, vorzugsweise das 2- bis 4-fache des Durchmessers der zweiten Düse (4), beträgt.
- 25 13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser der zweiten nachgeschalteten Düse (4) ca. 2 bis 3 mal so groß ist wie der Durchmesser der ersten Düse (2).
- 30 14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Düse (2) der Mischeinrichtung (M1) den Wirkstoffstrahl (1) in die zugeführte wäßrige Phase (3) eindüst und daß die zweite Düse (4) den Wirkstoffstrahl (1) mit der wäßrigen Phase (3) intensiv vermischt und homogenisiert.

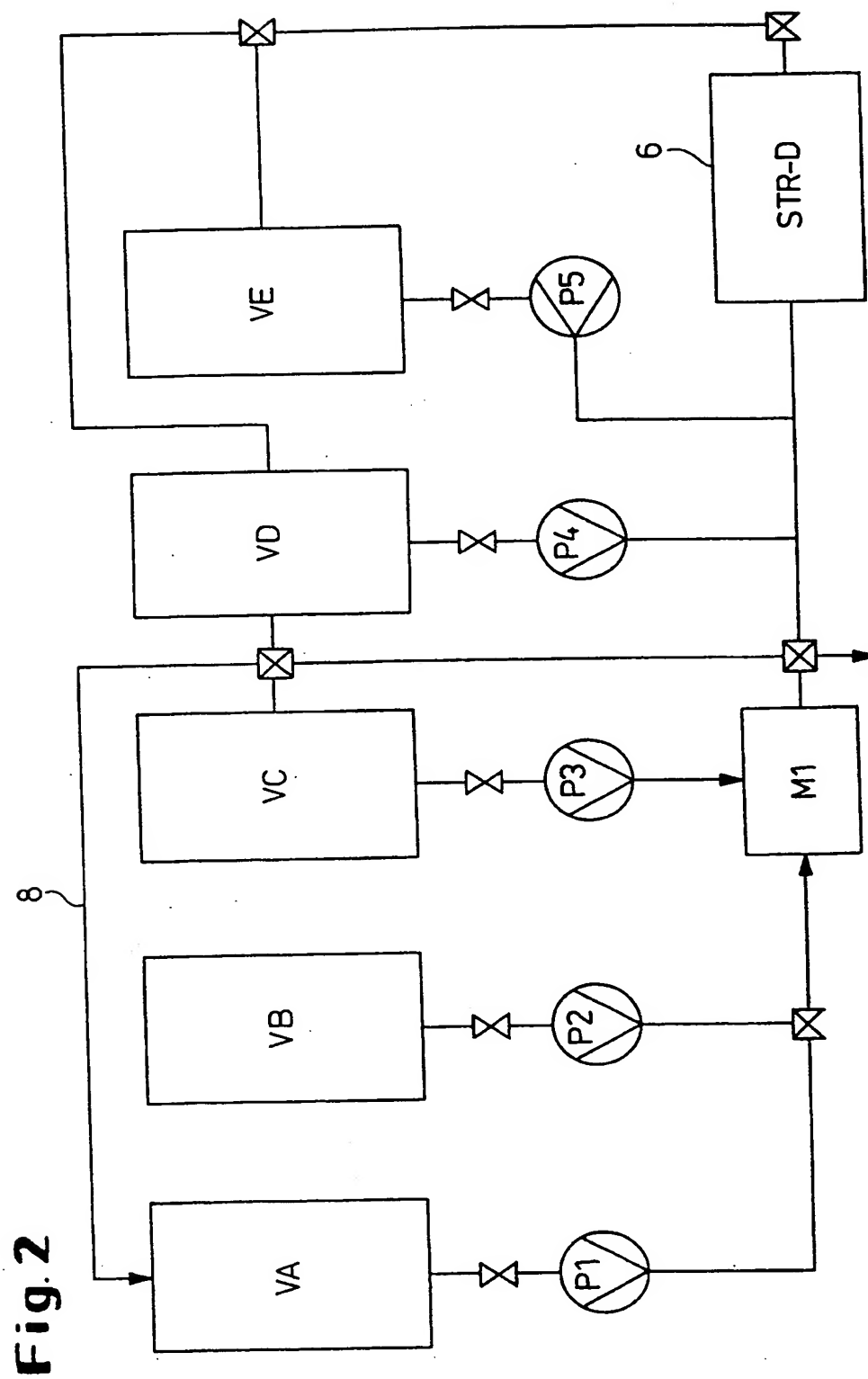
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Strahldispersgator (STR-D) aus mehreren hintereinander geschalteten Düsen (10, 12) besteht.
- 5 16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Druckabfall im Strahldispersgator (STR-D) zwischen 2 und 1000 bar, vorzugsweise zwischen 5 und 600 bar, liegt.
- 10 17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der absolute Druckabfall in der Mischstation zwischen 2 und 100 bar, insbesondere zwischen 2 und 60 bar, liegt.
- 15 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdünnungseinrichtung aus einem Restwasser und ggf. Zuschläge enthaltenden Behälter (VB) und einer Pumpe (P2) besteht, über die Wasser mit Hilfe der ersten Düse (2) der Mischeinrichtung (M1) der Voremulsion zugegeben werden kann.
- 20 19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Hochdruckhomogenisator (6) mit einem Vorratsbehälter (VE) verbunden ist, aus dem über eine Pumpe (P5) die Emulsion erneut dem Hochdruckhomogenisator (6) zuführbar ist.
- 25 20. Verfahren zur Herstellung feinteiliger wäßriger Silicon- und/oder Silan-emulsionen mit einem  $U_{90}$ -Wert kleiner als 1,2, umfassend
- 30 - die Herstellung einer Voremulsion durch Injizieren der Silicon- und/oder Silankomponente in eine Emulgator enthaltende wäßrige Phase in einer Mischstation, wobei eine von den Düsendimensionen abhängige Druckdifferenz von maximal 10 bar zwischen beiden Strömen bei einem absoluten Druckabfall von unter 100 bar aufrechterhalten wird und
- die Homogenisierung der Voremulsion.

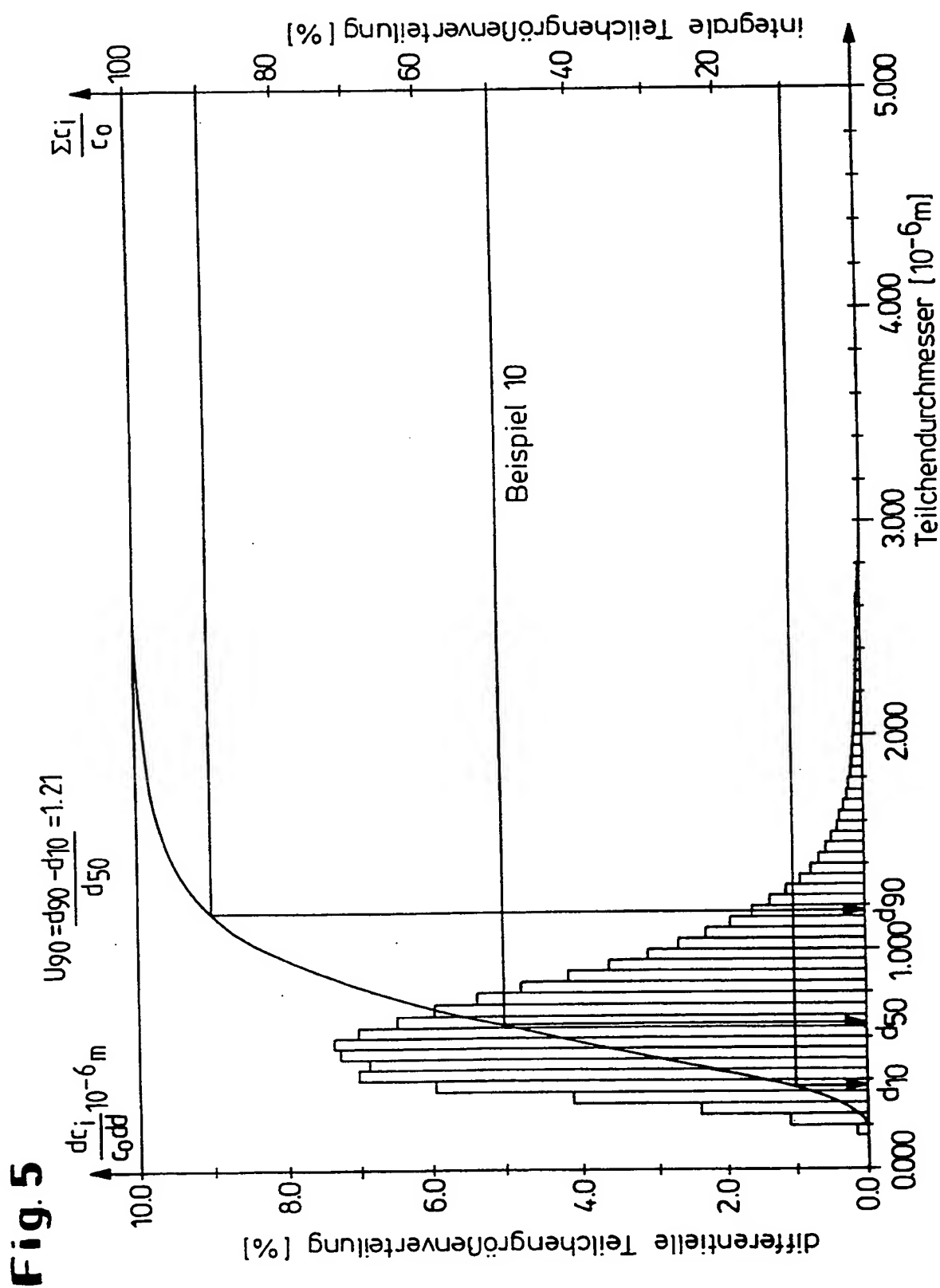
21. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Homogenisierung in einem Hochdruckhomogenisator, der einen maximalen Druckabfall bis 1000 bar aufweist, erfolgt und der Hochdruckhomogenisator, insbesondere ein Strahldispersator ist.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die, die Mischstation verlassende Voremulsion direkt oder über ein Puffergefäß dem Hochdruckhomogenisator zugeführt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Voremulsion in der Mischstation in einem Kreislauf vorhomogenisiert wird, bevor sie dem Hochdruckhomogenisator zugeführt wird.
24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Voremulsion mit einem Unterschub Wasser in der Mischstation in einem Kreislauf homogenisiert wird, bevor sie dem Homogenisator zugeführt wird, dort gegebenenfalls invertiert wird und anschließend durch Verdünnung mit Wasser auf die erforderliche Konzentration gebracht wird.
25. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Voremulsion mit einem Unterschub Wasser in der Mischstation in einem Kreislauf homogenisiert wird, anschließend über eine nachgeschaltete Verdünnungseinrichtung durch Verdünnung mit Wasser auf die erforderliche Konzentration gebracht wird, bevor sie dem Homogenisator zugeführt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdünnungswasser Verdickungsmittel enthält.
27. Verfahren zur Herstellung fein- bis grobteiliger wäßriger Silicon- und/oder Silanemulsionen im Bereich von ca. 0,4 bis 5,0 µm mit einem U<sub>90</sub>-Wert größer 1,1, die nur geringe Scherkräfte zur Emulgierung benötigen bzw. durch Verdickungsmittel stabilisiert werden, umfassend

- 5           -     die Herstellung einer Voremulsion durch Injizieren der Silicon-  
und/oder Silankomponente in eine Emulgator enthaltende wäßrige  
Phase in einer Mischstation, wobei eine von den Düsendimensionen  
abhängige Druckdifferenz von maximal 10 bar zwischen beiden Strö-  
men bei einem absoluten Druckabfall von unter 80 bar aufrechterhalten  
wird,
- 10          -     die Homogenisierung der Voremulsion in einer nachgeschalteten  
Mischstation oder zeitlich versetzt in der gleichen Mischstation bei  
einem absoluten Druckabfall bis zu 100 bar.
- 15          28.    Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 27, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß für das Verfahren eine Emulgieranlage gemäß Ansprüchen 1  
bis 19 verwendet wird.
- 29.    Emulsionen aus Siliconverbindungen und/oder Silanen, die nach einem der  
Verfahren gemäß Ansprüche 20 bis 28 erhältlich sind.

**Fig. 1****Fig. 3****Fig. 4**

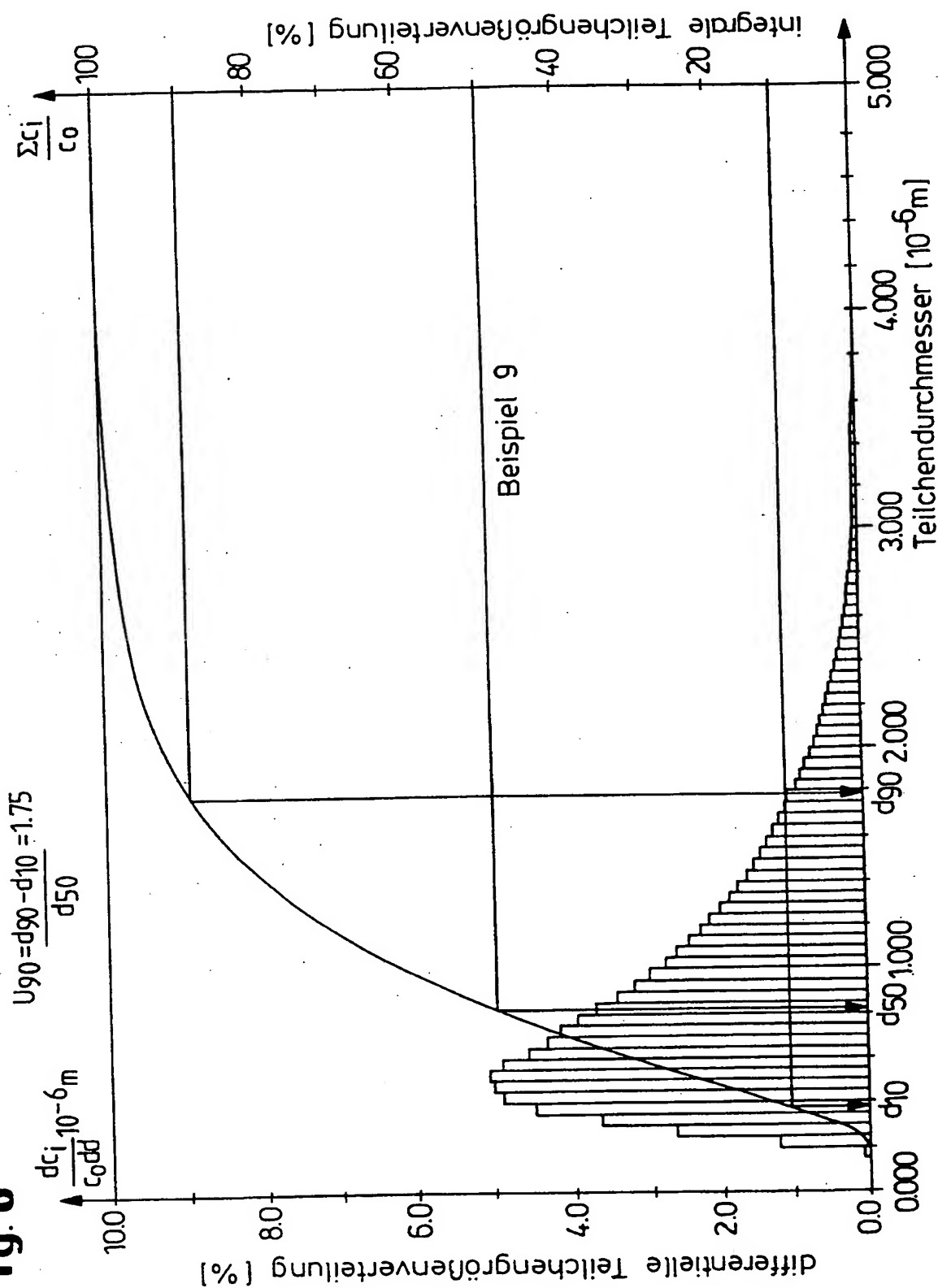
2/6

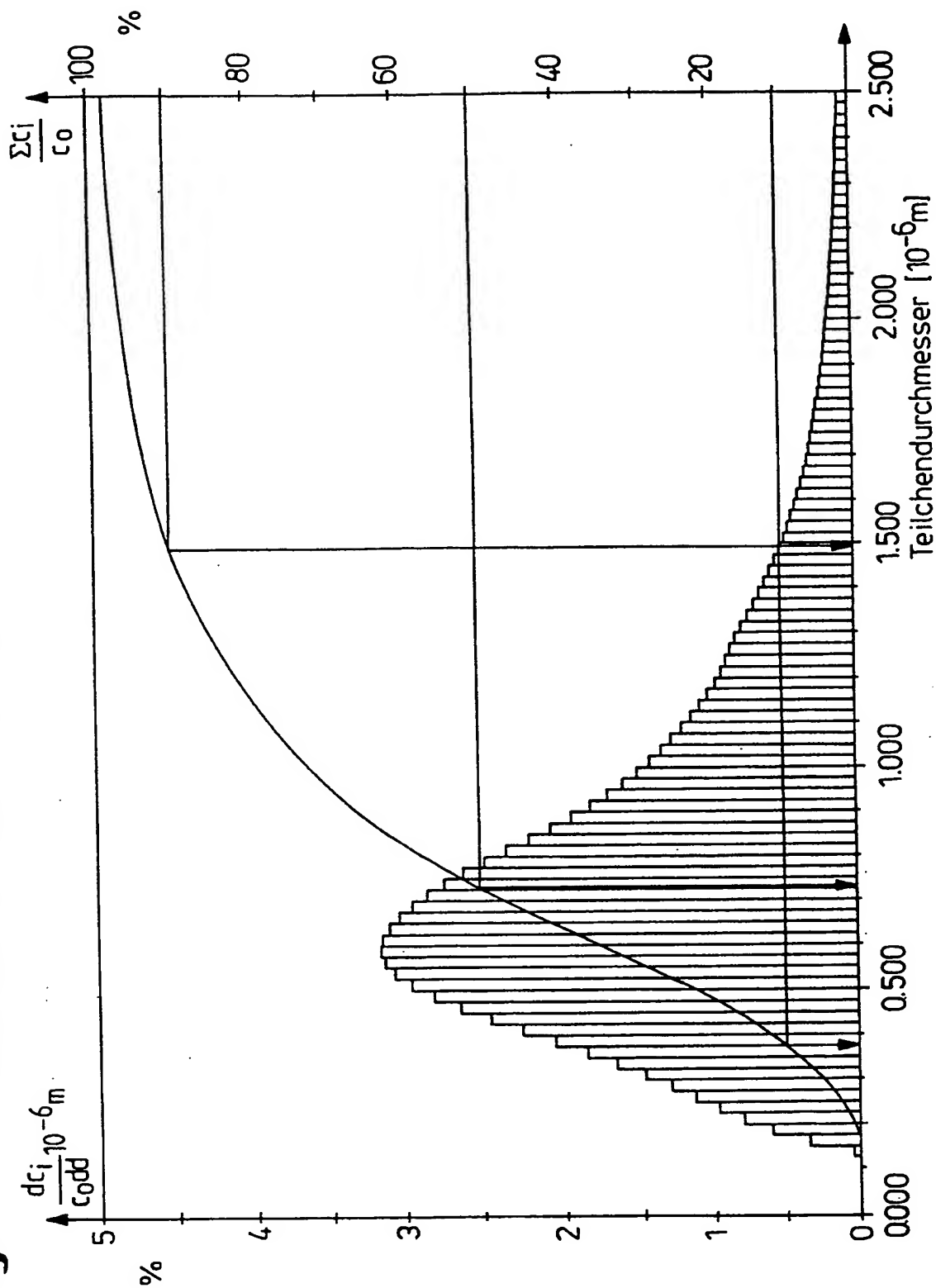


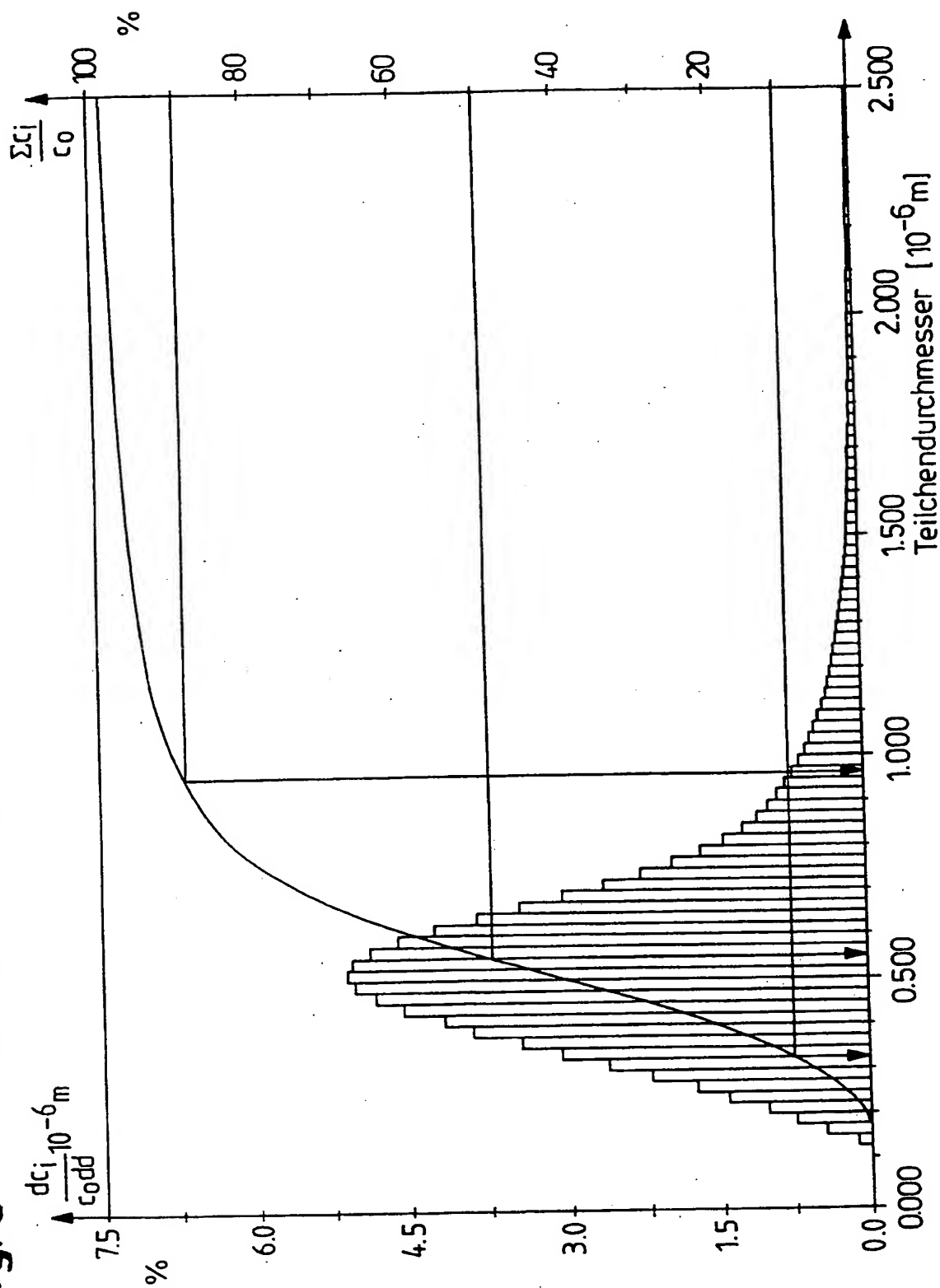




**Fig. 6**



**Fig. 7** Differentielle und integrale Teilchengrößenverteilung

**Fig. 8** Differentielle und integrale Teilchengrößenverteilung

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. International Application No  
PCT/EP 98/06058

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01F3/08 B01F5/04 C08J3/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01F C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	EP 0 399 266 A (BAYER AG) 28 November 1990 see column 3, line 3 - line 50; figures 1-3 ---	1-6,10
Y	EP 0 791 566 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 27 August 1997 see page 10, line 9 - line 14 ---	1-6,10
A	DE 15 19 834 A (MANTON-GAULIN MANUFACTURING COMPANY INC) 30 January 1969 see figures 1-3 ---	1
A	EP 0 685 544 A (BAYER AG) 6 December 1995 see figures 3.4 ---	1
A	EP 0 475 284 A (TRANSSONIC ÜBERSCHALL-ANLAGEN GMBH) 18 March 1992 see claim 7; figures 1-4 ---	1
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 January 1999

Date of mailing of the international search report

12/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Nieuwenhuize, 0

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06058

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 616 989 A (BAYER AG) 28 September 1994 see the whole document ---	20, 27, 28
A	EP 0 554 719 A (BAYER AG) 11 August 1993 see figure 1 ---	1
A	GB 2 233 572 A (NEPTUNE ORIENT LINES LIMITED) 16 January 1991 see claim 1; figure 2 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

I. National Application No

PCT/EP 98/06058

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 399266	A	28-11-1990	DE 3916465 A CA 2017123 A DD 299621 A DE 59006185 D JP 3004926 A US 5147412 A	22-11-1990 20-11-1990 30-04-1992 28-07-1994 10-01-1991 15-09-1992
EP 791566	A	27-08-1997	DE 19605674 A CA 2195918 A CZ 9603580 A HU 9700445 A JP 9221374 A PL 318491 A	21-08-1997 16-08-1997 17-12-1997 28-11-1997 26-08-1997 18-08-1997
DE 1519834	A	30-01-1969	FR 1486341 A	13-10-1967
EP 685544	A	06-12-1995	DE 19510651 A CA 2150525 A JP 7331170 A US 5723518 A	07-12-1995 04-12-1995 19-12-1995 03-03-1998
EP 475284	A	18-03-1992	AT 108089 T CA 2050624 A,C DE 59102114 D DK 475284 T ES 2056542 T JP 1991425 C JP 4256428 A JP 7008330 B KR 9500002 B RU 2016261 C US 5275486 A US 5205648 A US 5338113 A	15-07-1994 07-03-1992 11-08-1994 01-08-1994 01-10-1994 22-11-1995 11-09-1992 01-02-1995 07-01-1995 15-07-1994 04-01-1994 27-04-1993 16-08-1994
EP 0616989	A	28-09-1994	DE 4309971 A AT 168365 T DE 59406430 D ES 2118997 T JP 7010658 A US 5531812 A	29-09-1994 15-08-1998 20-08-1998 01-10-1998 13-01-1995 02-07-1996
EP 0554719	A	11-08-1993	DE 4202973 A US 5360885 A CA 2088520 A DE 59302714 D ES 2087573 T JP 5271369 A	05-08-1993 01-11-1994 04-08-1993 04-07-1996 16-07-1996 19-10-1993
GB 2233572	A	16-01-1991	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06058

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01F3/08 B01F5/04 C08J3/03

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01F C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 399 266 A (BAYER AG) 28. November 1990 siehe Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 50; Abbildungen 1-3	1-6, 10
Y	EP 0 791 566 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 27. August 1997 siehe Seite 10, Zeile 9 - Zeile 14	1-6, 10
A	DE 15 19 834 A (MANTON-GAULIN MANUFACTURING COMPANY INC) 30. Januar 1969 siehe Abbildungen 1-3	1
A	EP 0 685 544 A (BAYER AG) 6. Dezember 1995 siehe Abbildungen 3,4	1
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Nieuwenhuize, 0

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

1. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06058

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>2</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 475 284 A (TRANSSONIC ÜBERSCHALL-ANLAGEN GMBH) 18. März 1992 siehe Anspruch 7; Abbildungen 1-4 ---	1
A	EP 0 616 989 A (BAYER AG) 28. September 1994 siehe das ganze Dokument ---	20,27,28
A	EP 0 554 719 A (BAYER AG) 11. August 1993 siehe Abbildung 1 ---	1
A	GB 2 233 572 A (NEPTUNE ORIENT LINES LIMITED) 16. Januar 1991 siehe Anspruch 1; Abbildung 2 -----	1



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06058

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 399266 A	28-11-1990	DE 3916465 A CA 2017123 A DD 299621 A DE 59006185 D JP 3004926 A US 5147412 A	22-11-1990 20-11-1990 30-04-1992 28-07-1994 10-01-1991 15-09-1992
EP 791566 A	27-08-1997	DE 19605674 A CA 2195918 A CZ 9603580 A HU 9700445 A JP 9221374 A PL 318491 A	21-08-1997 16-08-1997 17-12-1997 28-11-1997 26-08-1997 18-08-1997
DE 1519834 A	30-01-1969	FR 1486341 A	13-10-1967
EP 685544 A	06-12-1995	DE 19510651 A CA 2150525 A JP 7331170 A US 5723518 A	07-12-1995 04-12-1995 19-12-1995 03-03-1998
EP 475284 A	18-03-1992	AT 108089 T CA 2050624 A,C DE 59102114 D DK 475284 T ES 2056542 T JP 1991425 C JP 4256428 A JP 7008330 B KR 9500002 B RU 2016261 C US 5275486 A US 5205648 A US 5338113 A	15-07-1994 07-03-1992 11-08-1994 01-08-1994 01-10-1994 22-11-1995 11-09-1992 01-02-1995 07-01-1995 15-07-1994 04-01-1994 27-04-1993 16-08-1994
EP 0616989 A	28-09-1994	DE 4309971 A AT 168365 T DE 59406430 D ES 2118997 T JP 7010658 A US 5531812 A	29-09-1994 15-08-1998 20-08-1998 01-10-1998 13-01-1995 02-07-1996
EP 0554719 A	11-08-1993	DE 4202973 A US 5360885 A CA 2088520 A DE 59302714 D ES 2087573 T JP 5271369 A	05-08-1993 01-11-1994 04-08-1993 04-07-1996 16-07-1996 19-10-1993
GB 2233572 A	16-01-1991	KEINE	

THIS PAGE BLANK (U)